

MCGINN & GIBB, PLLC
A PROFESSIONAL LIMITED LIABILITY COMPANY
PATENTS, TRADEMARKS, COPYRIGHTS, AND INTELLECTUAL PROPERTY LAW
8321 OLD COURTHOUSE ROAD, SUITE 200
VIENNA, VIRGINIA 22182-3817
TELEPHONE (703) 761-4100
FACSIMILE (703) 761-2375; (703) 761-2376

**APPLICATION
FOR
UNITED STATES
LETTERS PATENT**

APPLICANT'S: TAKEHIRO NOGUCHI, ET AL.

FOR: SECONDARY BATTERY

DOCKET NO.: 03042-1

明細書

二次電池

5 技術分野

本発明は、二次電池に関し、特に、Li金属に対して4.5V以上の平均放電電位を有する正極活物質を備えた二次電池に関する。

背景技術

10 リチウムイオン二次電池は、携帯型電子機器やパソコン等の用途に広く利用されている。また、今後は自動車用途への適応も期待されている。これらの用途においては、従来から電池の小型化、軽量化が求められているが、その一方で、電池のエネルギー密度を高めることが重要な技術的課題となっている。

15 リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を高める方法としては幾つか考えられるが、その中でも電池の動作電位を上昇させることが有効な手段である。従来のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) やマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池では、動作電位は何れも4V級 (平均動作電位 = 3.6 ~ 3.8 V : 対リチウム金属電位) となる。これは、CoイオンもしくはMnイオンの酸化還元反応 ($\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$ 20 もしくは $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$) によって発現電位が規定されるためである。これに対し、たとえばマンガン酸リチウムのMnをNi等により置換したスピネル化合物を活物質として用いることにより、5V級の動作電位を実現できることが知られている。具体的には、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル化合物を用いることにより、4.5V以上の領域に電位プラトーを示すことが知られて 25 いる (J. Electrochem. Soc., vol. 144, 204 (1997))。こうしたスピネル化合物に

においては、Mnは4価の状態が存在し、 $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ の酸化還元に代わって $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{4+}$ の酸化還元によって動作電位が規定されることとなる。

ところが、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等の5V級の正極材料を活物質として用いた電池においては、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などの4V級活物質を備えた電池に比べ、正極がさらに高電位であるため、電解液の分解反応が発生し、充放電サイクルや、充電状態で放置した場合に、容量の低下を伴う著しい電解液の劣化が生じるという課題を有していた。さらに、50℃のような高温環境下での動作においては、上記のような現象が顕著になる傾向があった。

また、特に5V級スピネル型リチウムマンガ複合酸化物を正極に用い、非晶質炭素を負極に用いた電池においては、電解液の分解生成物が負極表面に堆積することによる容量低下が生じるという課題があった。

発明の開示

上記した事情に鑑み、本発明は、サイクルに伴う容量低下や、高温での信頼性の低下を抑えつつ、高い動作電圧を実現する二次電池を提供することを目的とする。本発明は、5V級スピネル型リチウムマンガ複合酸化物を正極に用い、非晶質炭素を負極に用いた電池において生じる容量の低下を改善することにより上記目的を達成する。

本発明は、Li金属に対して4.5V以上の平均放電電位を有する正極活物質と、電解液とを含む二次電池であって、該電解液が、高誘電率溶媒（成分a）と、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートの少なくとも一方から成る別の溶媒（成分b）とを含む二次電池を提供する。

上記したように、5V級正極活物質を備える二次電池においては、電池内が高電圧となり電解液の劣化が顕著となっていた。本発明者らが鋭意検討を行った結果、電解液を構成する溶媒として上記のような溶媒を選択した場合に、高

電圧条件においても劣化が少なく、耐久性に優れた電解液を実現できることが判明した。

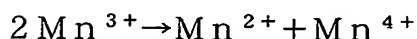
本発明の二次電池においては、電解液の分解反応が低減されるため、電解液の分解生成物の絶対量が少ない。そのため、サイクルに伴う容量低下の原因である当該分解生成物の負極表面への堆積を抑制することができる。

また、ジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネートは、初期の充放電時に負極表面に被膜を生成し、上記分解生成物が負極表面に析出することを抑制する効果があると考えられる。なお、本命最初で使用する用語「高誘電率溶媒」とは、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのような比誘電率が40以上の溶媒をいう。

ここで、特開2000-133263号公報、特開2001-357848号公報には、正極活物質としてスピネル系マンガン酸リチウムのMnの一部がAlなどの他元素により置換された化合物を用い、電解液に用いる溶媒としてエチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合溶媒を採用した二次電池が開示されている。しかしながら、これらは4V級正極活物質を用いた電池に関する技術であり、5V級正極活物質を用いる本発明とは本質的に相違する。以下、この点について説明する。

上記公報に記載された、4V級のスピネル系マンガン酸リチウムおよびMnの一部がAlなどの他元素により置換された化合物は、 $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ の酸化還元電位を利用することから、 Mn^{3+} を含むことが必須となる。

この Mn^{3+} は、下記式のような反応により Mn^{2+} を生じる。



これにより生じた Mn^{2+} が電解液に溶解することから、上記正極活物質を用いる場合、Mn溶出を抑制することが重要な課題となる。

また、 Mn^{3+} を含む4V級正極活物質においては、Mnイオンの平均価数が

3 価と 4 価との間で変化する際に、ヤーン・テラー歪みが結晶中に生じ、結晶構造の安定性が低下することからサイクルに伴う容量劣化などが生じるとい
う課題を有していた。

上記公報は、こうした課題を解決するために正極活物質の組成を調整する、
あるいは活物質層の製造条件を調整するといった対策がなされている。

一方、5 V 級正極活物質を用いる本発明においては、4 V 級のスピネル系マンガン酸リチウムなどで生じる Mn 溶出、結晶構造の安定性の低下はあまり問題にならず、むしろ、高電界が印加されたときに生じる電解液の分解が問題となる。5 V 級正極活物質を用いた電池では、 $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ の酸化還元電位よりも、むしろ、より高電位である $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{4+}$ 、 $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{4+}$ などの酸化還元電位が主として利用される。このため、当該正極活物質中の Mn の多くは Mn^{4+} の形で存在し、 Mn^{3+} は通常、微量である。したがって、本発明においては、4 V 級のスピネル系マンガン酸リチウムなどで生じる Mn 溶出、結晶構造の安定性の低下はあまり問題とならず、これとは別の機構によって引き起こされる電解液の劣化を防止することが重要な技術的課題となる。

本発明はこうした課題を解決するものであり、電池内が高電圧になることにより生じる電解液の劣化を抑制するものである。また、正極活物質および負極活物質の選択によっては、それら活物質と電解液との相互作用が発現し、著しい電解液の劣化が生じることがあるところ、本発明によれば、こうした電解質の劣化が有効に抑制される。すなわち本発明は、5 V 級正極活物質を用いた場合に特有の課題を解決し、高い電池電圧を実現しつつ高寿命の電池を提供するものである。

上記二次電池は、非晶質炭素を含む負極活物質をさらに備えた構成としてもよい。

負極活物質として非晶質炭素を用いた場合、上記分解生成物の負極表面への

堆積がさらに低減されるため、さらにサイクル特性が向上する。

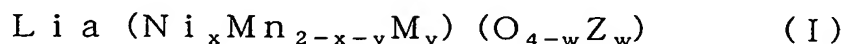
本発明の二次電池の好ましい態様では、上記電解液に対する上記成分 a の体積比率が、10～70%の範囲である。

ここで、成分 b は、成分 a とは逆に低い比誘電率を有する溶媒であることが好ましい。例えばジメチルカーボネート：3.1、エチルメチルカーボネート：2.9を含む混合物が挙げられる。一般に、高誘電率溶媒は粘性が高く、低誘電率溶媒は粘性が低い。本発明においては、成分 a の体積比率を上記のようにすることにより、電解液全体の比誘電率および粘性を適度に保つ。これにより、上記電解液の導電性を確保しつつ、上記分解生成物の負極表面への堆積をより一層抑えることが可能となる。

また、上記二次電池では、上記高誘電率溶媒が、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートであるとしてもよい。高誘電率溶媒として上記のような溶媒を選択することにより、良好なサイクル特性を持つ二次電池が実現する。

また、上記二次電池では、上記正極活物質が、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物であるとしてもよい。この構成によると、動作電圧が安定して高く、高容量の二次電池を得ることができる。

また、上記二次電池では、上記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物が、下記一般式 (I)：



(式中、 $0.4 < x < 0.6$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 \leq z$ 、 $x + y < 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1.2$ である。Mは、Li、Al、Mg、Ti、SiおよびGeからなる群より選ばれる少なくとも一種である。Zは、FまたはClの少なくとも一種である。)

で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物であるとしてもよい。この

ようなスピネル型リチウムマンガン複合酸化物は、Li金属に対して4.5V
～4.8Vの範囲に充放電領域が存在し、かつ4.5V以上の放電容量は1
10mAh/gと非常に高容量である。

本発明者らの検討によれば、上記一般式(I)で表されるスピネル型リチウ
ムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた電池における電解液の劣化は、
高電圧であることにより生じる劣化の程度を越えるかなりの劣化が生じること
が判明した。これは、正極活物質と電解液との間に何らかの好ましくない相互
作用が生じていることによると考えられる。

そこで本発明者らは、さらに検討を進め、(I)式で表されるスピネル型リチ
ウムマンガン複合酸化物と、ジメチルカーボネートまたはエチルメチルカーボ
ネートの少なくとも一種を含む電解液とを使用した場合に、(I)式で表される
スピネル型リチウムマンガン複合酸化物と当該電解液との相乗効果により電解
液の劣化を効果的に抑制することができることを見出した。

したがって本発明の二次電池は、多くのサイクルを経ても、上記一般式(I)
で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の優れた性能を長期間にわ
たり維持することが可能となる。

また、上記二次電池において、上記一般式(I)のyは、 $0 < y$ の関係を満
足してもよい。さらに、上記二次電池において、上記一般式(I)のwは、 $0 < w \leq 1$
の関係を満足してもよい。 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中のMnまたはOの
一部を他の元素により置換することにより、当該化合物の結晶構造を安定化さ
せることが可能となる。そのため、電解液の分解反応を低減することができる
ことから、上記と同様の理由によりサイクル特性が向上する。

十分な容量を確保する観点からは、上記一般式(I)のyが、 $0 < y < 0.3$
の関係を満足することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施形態例に係る二次電池の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

5 本発明の二次電池は、リチウム含有金属複合酸化物を正極活物質とした正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極活物質を持つ負極とを備えている。上記正極と負極の間には、電氣的接触を生じさせないようなセパレータが挟まれる。また、上記正極と負極はリチウムイオン伝導性を有する電解液に浸された状態であり、これらが電池ケースの中に密閉された状態となっている。

10 本発明の二次電池においては、Li金属に対して4.5V以上の平均放電電位を有する正極活物質を用いる。例えば、リチウム含有複合酸化物が好適に用いられる。リチウム含有複合酸化物としては、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Cr 、 Cu 、 Fe) で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe) で表されるオリビン型リチウム含有複
15 合酸化物、 LiNiVO_4 などの逆スピネル型リチウム含有複合酸化物などが例示される。

 上記の正極活物質のなかでも、 130mAh/g 以上の高容量が得られ、安定な結晶構造を持つスピネル型リチウムマンガン複合酸化物である $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を用いることが好ましい。この活物質におけるNiの組成比 x は0.
20 4～0.6の範囲とする。このようにすることによって、4.5V以上での放電領域を十分に確保し、エネルギー密度を向上させることができる。

 また正極活物質として、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中のMnの一部をLi、Al、Mg、Ti、Si、Geにより置換したものをを用いるとさらにサイクル特性が
25 向上する。この理由としては、Mnの一部を上記のような元素により置換することにより、活物質の結晶構造がさらに安定化される。このため、電解液の分

解が抑制されることから電解液の分解生成物の生成量が減る。したがって、電解液の分解生成物の負極への堆積が低減されると推定される。

さらに、上記活物質中のOの一部をFやClなどにより置換した活物質においては、より一層、結晶構造が安定化されることから、さらに良好なサイクル特性が実現する。また、Mnの一部をLi、Al、Mgのような1～3価の元素により置換した系では、Ni価数の増加に伴い、置換量とともに容量低下してしまう。F、ClといったハロゲンによるOの置換は、このNi価数の増加を相殺するため高容量を保つことが可能となるメリットを併有する。

また本発明の二次電池において、負極活物質としては非晶質炭素を用いる。非晶質炭素を用いた場合、Li金属や天然黒鉛など他の材料を用いた場合と比較して電解液の分解生成物の負極表面への堆積が低減され、サイクル特性が向上するからである。ここで、本発明における非晶質炭素とは、CuK α 線を用いたX線回折法の2 θ 値で15～40度に頂点を有するブロードな散乱帯を有する炭素材料をいう。

本発明の二次電池においては、高誘電率溶媒および低誘電率溶媒を組み合わせた溶媒を用いるが、低誘電率溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)またはエチルメチルカーボネート(EMC)を用いる。このような溶媒を選択することにより、高電圧条件下においても分解が生じにくく、耐久性に優れた電解液を得ることが可能となる。したがって、電解液の分解生成物の生成量を減らすことができるため、負極表面への当該分解物の堆積が顕著に抑制される。このため、サイクルに伴う容量低下をより一層低減することが可能となる。これは、ジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネートを用いる場合、初期の充放電時において、リン酸塩やフッ化物を含む被膜が負極表面に生成し、正極側で発生した分解生成物が負極表面に析出することを抑制する効果があるものと推定される。

さらに、正極活物質として上記一般式（I）で表される5V級スピネル型リチウムマンガ複合酸化物を選択し、負極活物質として非晶質炭素を選択した場合、次の（i）および（ii）より優れたサイクル特性を有する二次電池を得ることができる。

5 （i）正極活物質として上記一般式（I）で表される5V級スピネル型リチウムマンガ複合酸化物を用い、DMCまたはEMCを含有する電解液を用いると、これらの活物質とDMCまたはEMCとの相乗効果が生じることから、電解液分解反応物の絶対量を顕著に小さくすることができる。

10 （ii）非晶質炭素とDMCまたはEMCとの相乗効果により、絶対量の小さい電解液分解反応物に関しても、非晶質炭素を用いた負極表面への堆積が効果的に抑制される。

15 なお、4V級正極活物質を用いた二次電池に対し、DMCまたはEMCを含有する電解液を適用した場合、上記のような効果は生じず、顕著なサイクル特性の向上は認められない。4V級正極活物質を用いた二次電池においては、電圧が低いことから、サイクル特性に影響を与えるほどの電解液の分解は生じない。したがって、4V級正極活物質を用いた二次電池においては、DMCまたはEMCを含有する電解液を用いた場合と、他の低誘電率溶媒、例えばDECを含有する電解液を用いた場合とでは、サイクル特性に顕著な差は生じない。

20 一方、高誘電率溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、γ-ブチロラクトン（GBL）などを用いることができる。

25 また、導電性を確保する観点からは、上記高誘電率溶媒と低誘電率溶媒との体積比は10：90～70：30の範囲とすることが好ましい。このような範囲とすることにより、電解液全体の比誘電率および粘度を適度にするでき、十分な導電性を確保することが可能となるからである。

さらに、電解液の分解生成物の負極表面への堆積を低減する観点からは、上記高誘電率溶媒と低誘電率溶媒との体積比は20：80～60：40の範囲とすることが好ましく、30：70～50：50の範囲とすることがさらに好ましい。このようにすることにより、電解液の分解生成物の負極表面への吸着を阻害する効果を高めることができるとともに、電解液の分解反応を抑制することができることによると推察される。

次に、本発明のリチウムイオン二次電池の動作について説明する。正極と負極に電圧を印加することにより、正極活物質からリチウムイオンが放出し、負極活物質にリチウムイオンが吸蔵され、充電状態となる。一方、充電時とは逆に、正極と負極の電氣的接触を電池外部で起こすことにより、負極活物質からリチウムイオンが放出され、正極活物質にリチウムイオンが吸蔵されることにより、放電が起こる。

次に正極活物質の作製方法について説明する。

正極活物質としてスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いる場合には、正極活物質の作製原料として、Li原料には、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 などを用いることができるが、 Li_2CO_3 、 LiOH などが適している。Mn原料としては、電解二酸化マンガン（EMD）・ Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、化学合成二酸化マンガン（CMD）等の種々のMn酸化物、 MnCO_3 、 MnSO_4 などを用いることができる。Ni原料としては、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ などが使用可能である。置換元素の原料として置換元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硫化物、硝酸塩などが用いられる。Ni原料や、Mn原料、置換元素原料は、焼成時に元素拡散が起こり難い場合があり、原料焼成後、Ni酸化物、Mn酸化物、置換元素酸化物が異相として残留してしまうことがある。このため、Ni原料とMn原料、置換元素原料を水溶液中に溶解混合させた後、水酸化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩などの形

で析出させたNi、Mn混合物や置換元素を含むNi、Mn混合物を原料として用いることが可能である。また、このような混合物を焼成させたNi、Mn酸化物やNi、Mn、置換元素混合酸化物を用いることも可能である。このような混合物を原料として用いた場合、Mn、Ni、置換元素が原子レベルで
5 良く拡散しており、スピネル構造の16dサイトへのNiや置換元素の導入が容易となる。また、正極活物質のハロゲン原料としては、LiF、LiClなどのハロゲン化物などが用いられる。

これらの原料を目的の金属組成比となるように秤量して混合する。混合は、ボールミルなどにより粉碎混合する。混合粉を600℃から1000℃の温度
10 で、空气中または酸素中で焼成することによって正極活物質を得る。焼成温度は、それぞれの元素の拡散させるためには高温である方が望ましいが、焼成温度が高すぎると酸素欠損を生じ、電池特性に悪影響がある。このことから、最終焼成過程では500℃から800℃程度であることが望ましい。

また、正極活物質としてオリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型
15 リチウム含有複合酸化物を用いる場合においても、上記同様、必要な元素原料を混合・拡散させたうえで焼成することにより得ることができる。

得られたリチウム金属複合酸化物の比表面積は、例えば $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが望ましく、好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が大きいほど、結着剤が多く必要であり、正極の容量密度の点で不利になるからである。

得られた正極活物質を、導電性付与剤と混合し、結着剤によって集電体上に
20 形成する。導電付与剤の例としては、炭素材料の他、Alなどの金属物質、導電性酸化物の粉末などを使用することができる。結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)などが用いられる。集電体としてはAlなどを主体とする金属薄膜を用いる。

25 好ましくは導電付与剤の添加量は1～10重量%程度であり、結着剤の添加

量も1～10重量%程度である。これは、活物質重量の割合が大きい方が重量
 辺りの容量が大きくなるためである。導電付与剤と結着剤の割合が小さすぎ
 ると、導電性が保てなくなったり、電極剥離の問題が生じたりすることがある。

本発明における電解液に用いる溶媒については、上記で説明したとおりであ
 るが、さらに、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジエ
 チルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カー
 ボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボ
 ン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、1、2-エトキシ
 エタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）等の鎖状エーテル類、テ
 トラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメ
 チルスルホキシド、1、3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジ
 メチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニ
 トロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、
 ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1、3-ジメチル-2
 -イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボ
 ネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1、3-プロパ
 ンスルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステ
 ルなどの非プロトン性有機溶媒を一種または二種以上を混合して使用できる。

これらの有機溶媒にはリチウム塩を溶解させる。リチウム塩としては、例え
 ば LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{CO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族
 カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 LiBr 、 LiI 、 LiSCN 、 LiCl 、イミド類などがあげられる。

また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。電解質濃度は、たと

例えば0.5mol/lから1.5mol/lとする。濃度が高すぎると密度と粘度が増加する。濃度が低すぎると電気導率が低下することがある。

負極活物質としては、天然黒鉛、人造黒鉛など各種の炭素材料を主成分として用いることができるが、なかでも非晶質炭素を主成分とすることが好ましい。

5 こうすることにより、電解液の分解生成物の負極表面への堆積を低減することができ、サイクル特性向上に資することができる。

また、負極活物質には、リチウムを吸蔵放出可能な材料が副成分として含まれていても良い。リチウムを吸蔵・放出可能な材料としては、炭素材料、Li金属、Si、Sn、Al、SiO、SnOなどを混合して用いることができる。

10 負極活物質を導電性付与剤と結着剤によって集電体上に形成させる。導電付与剤の例としては、炭素材料の他、導電性酸化物の粉末などを使用することができる。結着剤としてはポリフッ化ビニリデンなどが用いられる。集電体としてはCuなどを主体とする金属薄膜を用いる。

15 本発明に係るリチウム二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、セパレータを介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

20 図1に電池の実施例としてコインタイプのセルの形態を示す。本発明は電池形状には制限がなく、セパレータを挟んで対向した正極、負極を巻回型、積層型などの形態を取ることが可能であり、セルにも、コイン型、ラミネートパック、角型セル、円筒型セルを用いることができる。

実施例

25 以下に実施例を示すことにより本発明を詳細に説明する。本実施例においては、図1に示されるようなコインタイプのセルの形態を示す。

表 1～4 に示される 2 2 種類の電池は次の手順により作製した。

(正極の作製) Mn、Ni、Li、Ti、Si、Al、F の供給源としてそれぞれ MnO_2 、 NiO 、 Li_2CO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 LiF を目的の金属組成比になるように秤量し、粉碎混合した。なお、 LiF については、Li の供給源を兼ねた。次に、原料混合後の粉末を 750°C で 8 時間焼成した。こうして得られた全ての結晶構造は、ほぼ単相のスピンネル構造を有していることを確認した。また、表 1 に示されるとおり、作製した活物質は、
5 全て対 Li 金属平均放電電位が 4.5 V 以上のものである。

作製した正極活物質と導電性付与剤である炭素を混合し、結着剤としてポリ
10 フッ化ビニリデン (PVDF) を N-メチルピロリドンに溶かしたものに分散させ、スラリー状とした。正極活物質、導電性付与剤、結着剤の重量比は 88 : 6 : 6 とした。Al 集電体上にスラリーを塗布した。その後、真空中で 12 時間乾燥させて、電極材料とした。電極材料は直径 12 mm の円に切り出した。その後、 3 t/cm^2 で加圧成形して、正極集電体 3 および正極活物質層 1 を
15 得た。

(負極の作製) 負極活物質として Li 金属を用いた電池の場合にあっては、Cu 製の集電体の上にリチウム金属ディスクを配置させ、直径 13 mm の円に切り出すことにより、負極集電体 4 および負極活物質層 2 を得た。

また、負極活物質として天然黒鉛を用いた電池の場合にあっては、天然黒鉛
20 と導電性付与剤である炭素とを混合し、N-メチルピロリドンにポリフッカビニリデン (PVDF) を溶かしたものに分散させスラリー状とした。天然黒鉛、導電性付与剤、結着剤の重量比は 91 : 1 : 8 とした。Cu 集電体上にスラリーを塗布した。その後、真空中で 12 時間乾燥させて、電極材料とした。電極材料は直径 13 mm の円に切り出した。その後、 1 t/cm^2 で加圧成形して、
25 負極集電体 4 および負極活物質層 2 とした。

また、負極活物質として非晶質炭素を用いた電池の場合は、天然黒鉛を用いた電池の場合と同様に作製した。なお非晶質炭素としては、呉羽化学社製のカーボトロン（登録商標）Pを用いた。

5 セパレータ5にはポリプロピレンのフィルムを使用した。正極と負極がセパレータを挟んで電氣的接触がない状態に対向配置させ、これを図1のように正極外装缶6と負極外装缶7とで覆い、表1に示される組成および比率（体積比）の電解液により満たし、絶縁パッキング8を用いて密閉した。

電解液支持塩としては LiPF_6 を使用し、濃度は 1 mol/L とした。

10 以上のようにして作製した電池1～16について電池のサイクル特性を評価した。その評価の際は、1Cの充電レートで4.8Vまで充電を行い、1Cのレートで2.5Vまで放電を行った。ここで、“1Cの充電レートによる充電”とは、電池の容量をアンペア・アワーで示したときの数字を充電電流の電流値として採用する充電をいい、従って例えば0.1Cとはその数字の $1/10$ を意味する。なお、試験温度は 45°C とした。結果は表1に示したとおりである。

【表1】

電池	正極活物質	正極活物質の対 Li金属平均放 電電位	溶媒組成および体積比	負極活物質	容量維持率	
					45°C100サ イクル後	45°C300サ イクル後
1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	EC/DEC = 40/60	Li金属	10%	--
2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	EC/DEC = 40/60	天然黒鉛	40%	30%
3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	EC/DMC = 40/60	天然黒鉛	55%	40%
4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	EC/DEC = 40/60	非晶質炭素	60%	36%
5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	PC/DEC = 40/60	非晶質炭素	55%	40%
6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	PC/EMC = 40/60	非晶質炭素	65%	45%
7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	EC/EMC = 40/60	非晶質炭素	75%	47%
8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	PC/DMC = 40/60	非晶質炭素	70%	56%
9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.66V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	80%	62%
10	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	4.65V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	84%	64%
11	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$	4.65V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	85%	65%
12	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Li}_{0.05}\text{O}_4$	4.65V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	82%	64%
13	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Li}_{0.05}\text{O}_{3.85}\text{F}_{0.15}$	4.65V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	84%	64%
14	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$	4.65V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	84%	65%
15	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	4.68V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	88%	70%
16	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_4$	4.64V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	87%	68%

(負極活物質の検討)

表1中、電池1、2、4を比較することにより、負極としてLi金属または天然黒鉛を用いるよりも非晶質炭素を用いる場合にサイクル信頼性が高いことが分かる。また電池3および9を比較することにより、電解液としてEC/DMCを採用した電池の場合においても、非晶質炭素を用いる方が天然黒鉛を用いる場合よりもサイクル特性が優れることが判明した。以上のことから、5V級の正極活物質を用いた電池においては、負極として非晶質炭素を採用することが好ましいと思われた。これは、非晶質炭素を負極として用いる場合、他の材料を用いるときと比べて、電解液の分解生成物の負極表面への堆積が少ないことと推察された。

(溶媒の検討)

以下、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を、負極活物質として非晶質炭素を使用した電池4～9を比較することにより溶媒の効果を検討する。

一般に電解液を構成する溶媒としては、高粘度・高誘電率の電解液と、低粘度・低誘電率の溶媒とを組み合わせたものを使用する。本実施例においては、高粘度・高誘電率の溶媒としてECあるいはPCを用い、低粘度・低誘電率の溶媒としてDEC、EMCまたはDMCを用いて検討を行った。

ここで、低粘度・低誘電率の溶媒を固定して検討する。すなわち、電池4と5(DECに固定)、あるいは電池6と7(EMCに固定)、または電池8と9(DMCに固定)を比較した場合、高粘度・高誘電率の溶媒として、ECを用いた場合の方がPCを用いた場合よりもサイクル特性が良くなる傾向が認められるものの、顕著な差は生じなかった。

次に、高粘度・高誘電率の溶媒をECあるいはPCに固定して検討する。電池4、7、9を比較した場合(ECに固定)、EMCまたはDMCを用いた電池7および9は、100サイクル後の容量維持率75%以上と優れたサイクル特

性を示し、DECを用いた電池4よりも良好なサイクル特性を持つことが示された。また、電池5、6、8を比較した場合（PCに固定）においても、同様な傾向が認められ、EMCまたはDMCを用いた電池6および8は、DECを用いた電池5よりも優れたサイクル特性を示した。

- 5 以上より、低粘度・低誘電率の溶媒としては、EMCまたはDMCを採用することが好ましいことが分かった。

ここで、4V級正極活物質を備える電池において低粘度・低誘電率の溶媒としてEMCまたはDMCを使用した場合、上記のような顕著な効果が現れるか否かを検討した。

- 10 表2は、4V級正極活物質である LiMn_2O_4 、あるいは5V級正極活物質である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$ を使用し、それぞれ示された低粘度・低誘電率の溶媒を使用した電池17～19、および電池15、20、21のサイクル特性を示したものである。

【表 2】

電池	正極活物質	正極活物質の対 Li 金属平均放 電電位	溶媒組成および体積比	負極活物質	容量維持率	
					45°C300サ イクル後	45°C500サ イクル後
17	LiMn_2O_4	4.03V	PC/DEC = 40/60	非晶質炭素	--	78%
18	LiMn_2O_4	4.03V	PC/EMC = 40/60	非晶質炭素	--	80%
19	LiMn_2O_4	4.03V	PC/DMC = 40/60	非晶質炭素	--	84%
20	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	4.68V	EC/DEC = 40/60	非晶質炭素	40%	<10%
21	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	4.68V	EC/EMC = 40/60	非晶質炭素	47%	20%
15	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	4.68V	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	74%	53%

表2中、4V級正極活物質を備えた電池17～19についての500サイクル後の容量維持率を参照すると、低粘度・低誘電率の溶媒としてEMCまたはDMCを使用した電池18、19は、DECを用いた電池17よりも2～6%程度、良好な結果となっていることが分かる。一方、5V級正極活物質を備えた電池15、20、21についての500サイクル後の容量維持率を参照すると、EMCまたはDMCを使用した電池15と21は、DECを用いた電池20よりも10～40%程度上回っており、顕著な効果が認められた。なお、電池15、20、21については、300サイクル後の時点の容量維持率で比較しても、EMCまたはDMCを使用した場合の顕著な効果が認められた。

上記の結果より、低粘度・低誘電率の溶媒としてEMCまたはDMCを用いることにより、5V級活物質を用いる電池において、顕著なサイクル特性の向上効果が現れることが明らかとなった。

次に、低粘度・低誘電率の溶媒として、EMCまたはDMCを採用することが好ましい理由を明らかにするため、以下のような検討を行った。

サイクルを経て容量が低下した電池においては、1C（高レート）での充放電容量値と0.1C（低レート）での充放電容量値との差が大きくなる。このような現象は、セル内のインピーダンス増加によっていると考えられる。

ここで、インピーダンス増加分を R 、電流値を I とした場合、設計容量まで充電させるためには、 IR の分だけ高い電圧が必要になる。しかしながら、リチウムイオン二次電池の充電においては、あらかじめ設定された電圧に到達した時点で充電を停止させるか、またはその後低電圧で一定時間充電を行うため、本来の設計容量に満たない状態で充電が終了することとなる。このため、インピーダンス増加分 R が大きいほど、また電流値 I が大きい場合ほど、充放電容量値が小さくなる。このような現象により、 R の増加とともに、高レートでの容量値と低レートでの容量値の差が顕著となる。

表3は、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$ を、負極活物質として非晶質炭素を用い、溶媒としてEC/DEC、EC/EMC、EC/DMCを使用した電池20、21、15に関し、300サイクル後における(1C充放電容量) / (0.1C充放電容量)の値を示したものである。

【表 3】

電池	正極活物質	溶媒組成および体積比	負極活物質	(1 C 充放電容量) / (0.1 C 充放電容量)
20	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	EC/DEC = 40/60	非晶質炭素	60%
21	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	EC/EMC = 40/60	非晶質炭素	67%
15	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	81%

表3に示されるように、300サイクル後の（1C充放電容量）／（0.1C充放電容量）の値は、使用する溶媒によって異なっており、DECを使用した電池20においては、EMCやDMCを使用した電池21や15よりも（1C充放電容量）／（0.1C充放電容量）の値が低い。このことから、電池20は、電池21あるいは15と比較して高レートと低レートでの容量値の差が大きいとすることができる。したがって、電池20は、電池21あるいは15と比較すると、サイクルに伴ってインピーダンス増加がより進行したものと考えられる。このようなインピーダンス増加は、負極表面への電解液の分解生成物の堆積が主たる要因として考えられる。

以上まとめると、低粘度・低誘電率の溶媒としてEMCまたはDMCを使用する場合は、DECを使用する場合と比較して、負極表面における電解液の分解物の堆積量が少ない。このことがサイクル特性向上に寄与していると考えられる。

ここで、低粘度・低誘電率の溶媒としてDMCを使用した電池において、高粘度・高誘電率の溶媒および低粘度・低誘電率の溶媒の体積比が上記（1C充放電容量）／（0.1C充放電容量）の値にどのような影響を与えるかを調べるために、表4に示される電池で評価を行った。

【表 4】

電池	正極活物質	溶媒組成および体積比	負極活物質	(1 C 充放電容量) / (0.1 C 充放電容量)	容量維持率
					45°C200サイクル後
9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	EC/DMC = 40/60	非晶質炭素	90%	64%
22	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	EC/DMC = 50/50	非晶質炭素	86%	70%

電池 9 は表 1 に示された電池 9 と同様の構成であり、電池 22 は高粘度・高誘電率の溶媒である EC の体積比を 50 % としたこと以外は電池 9 と同様の構成の電池である。

表 4 に示されるように、200 サイクル後の (1 C 充放電容量) / (0.1 C 充放電容量) の値については、電池 9、22 とともに 90 % 程度の値で顕著な差は認められず、200 サイクル後において負極表面への電解液の分解生成物の堆積が少ないことが示唆された。また、200 サイクル後の容量維持率についても、電池 9 と 22 では顕著な差は認められなかった。このことから、高粘度・高誘電率の溶媒である EC の体積比を 40 ~ 50 % とすることは、良好なサイクル特性を得るという観点からは適当であると考えられた。

(Mn の一部を他の元素で置換した正極活物質の検討)

再度、表 1 に戻り、正極活物質についての検討を以下に示す。

電池 10、12、14、15、16 は、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中の Mn の一部をそれぞれ Al、Li、Si、Ti、Ge により置換した正極活物質を使用した電池である。これらの電池と、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いた電池 9 とを比較すると、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中の Mn の一部を上記元素により置換することにより、100 サイクル後および 300 サイクル後における容量維持率がさらに向上することが明らかとなった。中でも、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中の Mn の一部を Ti により置換した電池 15 は、非常に優れたサイクル特性を有するとともに、対 Li 金属に対する放電電位が他の活物質よりも高い活物質を使用していることから、エネルギー密度の観点からも優れた電池であると言える。

上記のように、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中の Mn の一部を上記元素により置換することにより、正極活物質の結晶構造が安定化され、劣化が低減されるこ

とによると推察される。

(Oの一部をFで置換した活物質の検討)

電池11および13は、それぞれ電池10および12の正極活物質中のOの一部をFで置換した正極活物質を使用した電池である。電池10と11、あるいは電池12と13を比較して明らかなように、Oの一部をFで置換することにより、サイクル特性がさらに向上している。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中のMnの一部を1～3価の元素により置換した系においては、Niの価数が増加する。このNiの価数の増加は、結晶構造が不安定化、および容量減少を引き起こす。そこで電池11および13の正極活物質においては、Oの一部をFで置換してNiの価数上昇を相殺することにより、結晶構造の不安定化を回避している。このため、サイクル特性が向上したものと思われる。なお、同時に容量減少についても回避されることから、電池11および13の容量は、それぞれ電池10および12と比べて改善されている。

以上の実施例において、正極活物質としてスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を用いた電池について説明したが、その他の活物質、例えば、 LiCoPO_4 などのオリビン型リチウム含有複合酸化物、 LiNiVO_4 などの逆スピネル型リチウム含有複合酸化物を採用した電池においても、上記実施例で説明した効果が得られる。

以上説明したように本発明によれば、高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネートまたはエチルメチルカーボネートの少なくとも一種とを含む電解液とすることにより、サイクルに伴う容量低下や、高温での信頼性の低下を抑えつつ、高い動作電圧を実現する二次電池を提供することが可能となる。

請求の範囲

1. Li 金属に対して4.5V以上の平均放電電位を有する正極活物質と、
電解液とを含む二次電池であって、該電解液が、比誘電率が40以上の高誘電
5 率溶媒と、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートの少なくとも
一方から成る別の溶媒とを含むことを特徴とする二次電池。

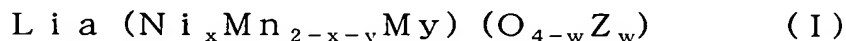
2. 非晶質炭素を含む負極活物質をさらに備える、請求項1に記載の二次電
池。

3. 前記電解液に対する前記高誘電率溶媒の体積比率が、10～70%の範
囲である、請求項1に記載の二次電池。

4. 前記高誘電率溶媒が、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネ
15 ートである、請求項1に記載の二次電池。

5. 前記正極活物質が、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物である、請
求項1に記載の二次電池。

6. 前記スピネル型リチウムマンガン複合酸化物が、下記一般式(I):



(式中、 $0.4 < x < 0.6$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 \leq z$ 、 $x + y < 2$ 、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1.2$ である。Mは、Li、Al、Mg、Ti、SiおよびGeからなる群より選ばれる少なくとも一種である。Zは、FまたはClの少なくとも一
25 種である。)

で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物である、請求項5に記載の二次電池。

5 7. 前記一般式（I）の y が、 $0 < y$ の関係を満足する、請求項6に記載の二次電池。

8. 前記一般式（I）の w が、 $0 < w \leq 1$ の関係を満足する、請求項6に記載の二次電池。

要約書

- 5 Li に対して 4.5 V 以上の平均放電電位を有する正極活物質を用い、かつ電解液を構成する溶媒として、エチレンカーボネートなどの高誘電率溶媒とジメチルカーボネートまたはエチルメチルカーボネートの少なくとも一種とを組み合わせたもの使用する。サイクルに伴う容量低下や、高温での信頼性の低下を抑えつつ、高い動作電圧を実現する。